

## 裂果薯的化学成分研究——皂甙甲和乙

邱芳龙 周 俊 濮全龙

(中国科学院昆明植物研究所) (广西中医药研究所)

**摘要** 从裂果薯 (*Tacca plantaginea* Drenth) 中分离到甲、乙、丙三个甾体化合物。化合物甲和乙, 经光谱解析和化学分析鉴定为两个新甾体皂甙。其中裂果薯皂甙甲(Ⅰ)为一个糖连接方式上不常见的皂甙(约茂皂甙元-3-O-β-D-吡喃葡萄糖(1→2)[α-L-吡喃鼠李糖(1→3)] [α-L-吡喃鼠李糖(1→4)]-β-D-吡喃葡萄糖甙); 裂果薯皂甙乙(Ⅱ)(约茂皂甙元-3-O-α-L-吡喃鼠李糖(1→2)[α-L-吡喃鼠李糖(1→3)]-β-D-吡喃葡萄糖甙)。丙为豆甾醇甙。

**关键词** 裂果薯; 裂果薯皂甙甲; 裂果薯皂甙乙

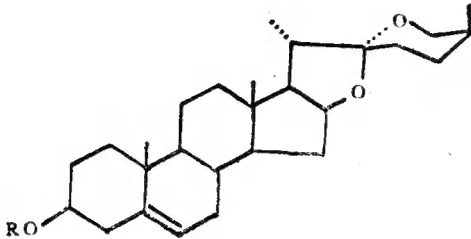
前文我们报道了滇产箭根薯的皂甙研究<sup>[2]</sup>。本文报告我们对同属植物裂果薯的甾体皂甙部分的化学研究结果。

裂果薯 (*Tacca plantaginea* (Hance) Drenth) 别名: 水田七、水萝卜。是广西民间常用草药, 主治胃溃疡、消化道溃疡、肠炎、肺结核、咽痛、牙痛及刀伤出血等。唐世蓉等<sup>[4]</sup>首先从该植物分离到约茂皂甙元 (yamogenin) 和 β-谷甾醇。

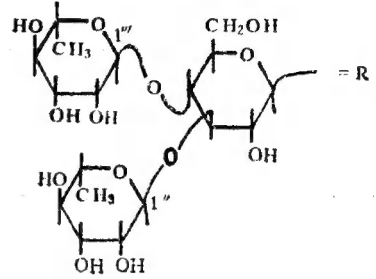
我们将裂果薯的甲醇粗提物直接经硅胶柱多次层析得裂果薯皂甙甲(Ⅰ)和乙(Ⅱ)。

裂果薯皂甙甲 mp 295—300°C, IR: 3400, 1640, 1020—1060, 980, 910 > 885, 835 cm<sup>-1</sup> (示25 S 螺甙)。<sup>1</sup>H NMR: (δ, ppm) 0.83 (3 H, s, 18-CH<sub>3</sub>), 1.05 (3 H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 1.09 (3 H, d, J = 7, 27-CH<sub>3</sub>), 1.15 (3 H, d, J = 7, 21-CH<sub>3</sub>), 5.07 (br, s, Rha-C<sub>1</sub>-H), 5.78 (2 H, m, C<sub>6</sub>-H)。经盐酸甲醇水解, 水层经 PC 和 GC 显示有鼠李糖和葡萄糖存在。皂甙元与已知约茂皂甙元 (Ⅰ) 的 TLC 及熔点一致<sup>[3]</sup>。(Ⅰ) 全甲基化物的 MS, m/e 189, 219 和全乙酰化物的 m/e 273, 331 示有末端鼠李糖和末端葡萄糖存在。(Ⅰ) 全乙酰化物 m/e 561 又示有内侧葡萄糖存在<sup>[8]</sup>。(Ⅰ) 的 <sup>13</sup>C NMR 提示有二分子鼠李糖和二分子葡萄糖。以上数据, 可以否定 (Ⅰ) 中糖的连接方式以直链方式与甙元相连。因有内侧葡萄糖存在, 从而推定 (Ⅰ) 糖是以支链相互连接。既然 (Ⅰ) 中糖是以支链存在的, 那么糖的连接方式, 可能在内侧葡萄糖的 C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub> 和 C<sub>6</sub> 位上, 分别与末端鼠李糖和葡萄糖相连。在 (Ⅰ) 的 <sup>13</sup>C NMR, 有 δ 62.6 的化学位移值, 又可排除内侧葡萄糖的 C<sub>6</sub> 位上连接糖。这样仅有内侧葡萄糖的 C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 和 C<sub>4</sub> 位与末端鼠李糖及末端葡萄糖相连的可能性。因为还有一分子鼠李

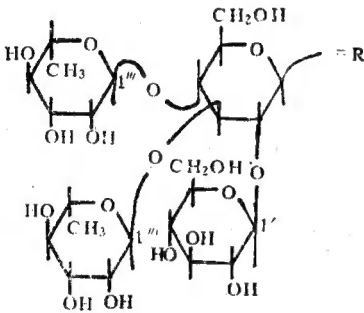
糖靠以上数据, 未能确定它在整个配糖体中所在的位置, 所以我们把 (I) 经酸部分水解, 得到 (IV)、(V) 和 (VI) 次甙 (见图) 进一步鉴定。



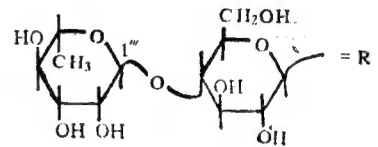
I R=H



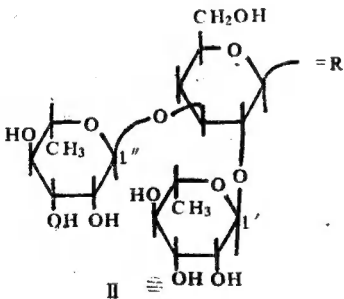
IV



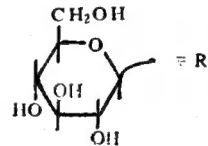
III



V



II



VI

次甙 (VI), 经酸水解, 水层经PC示有葡萄糖存在。(VI) 全乙酰化物的  $m/e$  331 和 744  $M^+$  及  $^{13}C$  NMR 均证明次甙 (VI) 是单分子葡萄糖甙。从而也进一步推证 (I) 中有一分子葡萄糖直接与甙元相连, 属内侧葡萄糖。

次甙 (V), 经酸水解, 水层经PC示有葡萄糖和鼠李糖。(V) 全乙酰化物的  $m/e$  273 仅示有末端鼠李糖存在, 而 (V) 的  $^{13}C$  NMR 示有两分子糖存在。已知一分子葡萄糖属于内侧, 另一分子末端鼠李糖, 参照文献<sup>[1, 9, 7]</sup>可以认为是连在内侧葡萄糖的  $C_4$

位上(见图)。

次甙(Ⅳ),经酸水解,水层经PC示有葡萄糖和鼠李糖。(Ⅳ)全乙酰化物,  $m/e$  273仅示有末端鼠李糖存在,而无末端葡萄糖的碎片。 $^{13}\text{C}$  NMR示有两分子鼠李糖存在,根据以上推定,这两分子鼠李糖应属于末端糖。而在(Ⅴ)中已有一分子末端鼠李糖连在内侧葡萄糖的 $\text{C}_4$ 位上,那么在内侧葡萄糖上,还有 $\text{C}_2$ 和 $\text{C}_2$ 位可连接糖。如果另一分子末端鼠李糖是连在内侧葡萄糖的 $\text{C}_2$ 位上,2位碳产生的低场位移效应 $^{[7,5,6]}$ ,不应超过3—4 ppm。而(Ⅳ)的化学位移值83.2 ppm,已比2位碳增大到7—8 ppm (75.0→83.2 ppm)。(Ⅳ)的 $^{13}\text{C}$  NMR数据与已报道的 $\text{C}_2$ 和 $\text{C}_4$ 位连接鼠李糖的 $^{13}\text{C}$  NMR数据差别较大 $^{[8,10,11]}$ ,从而否定另一分子末端鼠李糖是连在内侧葡萄糖的 $\text{C}_2$ 位上的可能性。由此仅余下内侧葡萄糖的 $\text{C}_3$ 位与末端鼠李糖相连,参阅文献 $^{[6]}$ ,葡萄糖的3位碳,如果连接糖,产生的低场位移效应,可增大到6—9 ppm。(Ⅳ)的低场位移值5 ppm (78.2→83.2),比较符合这个增大值。同时由于3位碳的 $\beta$ 效应,使2位碳向高场位移4.5 ppm (75.0—70.5)。因5位碳的取代基不同,故4位碳的 $\beta$ 效应,使5位碳影响甚微,而 $\gamma$ 效应,使6位碳向高场位移0.9 ppm (62.7→61.8 ppm)。因此推定(Ⅳ)的两分子末端鼠李糖是分别连在内侧葡萄糖的 $\text{C}_3$ 和 $\text{C}_4$ 位上,比较合理(见图1)。

根据以上裂果薯皂甙甲的全乙酰化物、全甲基化物的质谱 $m/e$  331和219及 $^{13}\text{C}$  NMR的光谱解析,还有一分子末端葡萄糖,只能连在(Ⅱ)中内侧葡萄糖的 $\text{C}_2$ 位上。其 $^{13}\text{C}$  NMR的解析也符合皂甙位移效应(glycosidation shifts) $^{[7]}$ 和文献报道 $^{[6]}$ 有关约茂皂甙的 $^{13}\text{C}$  NMR数据(见表1)。

裂果薯皂甙乙 mp 255—260°C, IR: 3400, 1640, 1020—1065, 980, 910 > 885, 835  $\text{cm}^{-1}$  (示25 S 螺甾)。(Ⅲ)经酸水解,甙元与约茂皂甙元(Ⅰ)的熔点, TLC一致 $^{[3]}$ 。水层经PC示有鼠李糖和葡萄糖。(Ⅲ)全甲基化物  $m/e$  189和全乙酰化物  $m/e$  273均示有末端鼠李糖存在,而无末端葡萄糖存在。(Ⅲ)经酸部分水解,得次甙与(Ⅵ)的光谱数据均一致。(Ⅲ)的 $^{13}\text{C}$  NMR数据和前文 $^{[1]}$ 我们报道的箭根薯皂甙的 $^{13}\text{C}$  NMR数据几乎重迭,仅因皂甙元 $\text{C}_{27}$ 位构型不同,使裂果薯皂甙乙中约茂皂甙元 $\text{C}_{27}$ 位略高向场位移1—2 ppm。(见图)。

裂果薯皂甙甲和乙是首次从天然产物分离出的二个新甾体皂甙。而皂甙甲(Ⅱ)为一个糖连接方式上不常见的皂甙。其化学结构为(Ⅱ): (25 S)-螺甾-5-烯-3- $\beta$ -羟基- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖(1→2)[ $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖(1→3)][ $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖(1→4)]- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙(yamogenin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl (1→2))[- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1→3)][- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1→4)]- $\beta$ -D-glucopyranoside)。(Ⅲ): (25 S)-螺甾-5-烯-3- $\beta$ -羟基- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖(1→2)[ $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖(1→3)]- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙(yamogenin-3- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1→2))[- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1→3)]- $\beta$ -D-glucopyranoside)。

裂果薯甙丙,经光谱、化学鉴定为:豆甾醇-3- $\beta$ -羟基- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙。

从裂果薯皂甙的研究中,使我们对前文 $^{[1]}$ 推断的箭根薯科与薯芋科最为接近这一较为合理的分类观点,得到进一步的验证。

表1. 裂果薯皂甙甲、乙及次甙的 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$ , ppm,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  
 Table 1. Lieguonin-A, B and persoponin  $^{13}\text{C}$  NMR

	(I)	(II)	(III)	(V)	(VI)
Glu- 1	100.0	98.8	99.8	99.7	102.4
2	77.9	76.2	70.5	74.7	75.0
3	87.5	86.0	83.2	77.6	78.2
4	69.8	84.1	80.4	78.3	71.6
5	78.3	76.2	77.0	77.1	77.9
6	62.2	62.6	61.8	62.0	62.7
Glu-					
1	102.4				
2	73.6				
3	78.3				
4	71.3				
5	77.9				
6	62.6				
Rha-					
1	103.0	102.4	101.3	101.2	
2	71.3	72.4	71.0	71.0	
3	72.1	72.6	72.3	71.4	
4	72.5	73.5	72.3	73.0	
5	69.7	69.8	69.5	68.7	
6	18.2	18.3	18.5	18.7	
Rha-					
1	106.1	103.7	105.1		
2	72.5	72.4	71.2		
3	72.1	72.7	72.5		
4	72.5	73.7	72.3		
5	68.6	69.8	68.8		
6	18.5	18.5	18.5		
C-1	37.6	37.0	36.4	36.5	37.4
C-2	30.0	28.5	26.6	26.8	30.1
C-3	78.3	78.3	77.8	78.3	78.3
C-4	38.7	38.2	36.6	36.9	39.2
C-5	140.9	140.7	140.1	140.3	140.9
C-6	121.8	121.8	121.6	121.9	121.5
C-7	32.3	32.3	31.4	31.5	32.1
C-8	31.7	31.6	29.0	29.2	31.6
C-9	50.4	50.3	49.5	49.7	50.3
C-10	37.1	36.9	36.6	36.8	37.0
C-11	21.1	21.3	21.4	21.7	21.1
C-12	40.0	39.8	38.4	38.4	40.0
C-13	40.5	40.4	39.6	39.8	40.4

续表 1

C-14	56.7	56.6	55.8	56.0	56.7
C-15	32.3	32.3	30.9	31.1	32.1
C-16	81.2	81.1	80.4	80.6	81.1
C-17	62.7	62.6	61.5	62.0	62.7
C-18	16.3	16.3	15.4	15.6	16.3
C-19	19.4	19.3	17.6	18.7	19.4
C-20	42.5	41.9	41.6	41.8	42.4
C-21	14.9	14.8	13.9	14.1	14.8
C-22	109.7	109.7	109.0	109.2	109.6
C-23	30.0	31.6	29.0	29.5	30.1
C-24	26.4	26.3	23.4	23.6	26.2
C-25	27.5	27.5	25.6	25.6	27.5
C-26	65.1	64.5	64.4	64.5	65.1
C-27	16.3	16.3	15.4	15.6	16.3

## 实 验 部 分

微量熔点仪，未校正。核磁共振谱用 WH-90 核磁共振波谱仪。(IV) 和 (V) 用 WP-80 核磁仪。溶剂： $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )。红外光谱用 IR-450 型光谱仪。质谱用 FI-NNIGAN-4510。

裂果薯根茎 4 kg，用甲醇回流提取 ( $4 \times 4$  L) 减压回收溶剂。甲醇提取物经石油醚脱脂后，用水溶解，正丁醇提取 ( $4 \times 500\text{ml}$ )，得正丁醇提取部分 140 克。正丁醇部分 100 克经硅胶柱层析，氯仿-甲醇-水 (60:30:5) 洗脱，得 A、B 和 C 三部分。A 部分经硅胶柱多次层析，得裂果薯皂甙甲的粗晶，再经 Rp-8 柱甲醇洗脱得 (I) 2.5 克。B 部分经硅胶柱多次层析，得 (II) 1.2 克。C 部分经硅胶柱多次层析，得约茂皂甙元，谷甾醇，豆甾醇和豆甾醇甙。

(I) 白针结晶 mp  $295-300^\circ\text{C}$  (McoH)， $[\alpha]_D^{25} -168.4$  (0.10  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ )。元素分析 (%)：分析值：C 59.68；H 8.31，分子式  $\text{C}_{51}\text{H}_{82}\text{O}_{21} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。计算值：C 59.40；H 8.01。IR (KBr) 和  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , ppm) (见前言)。 $^{13}\text{C}$  NMR (见表 1)。MS (m/e)：147 (鼠李糖)，173 (葡萄糖)，396 (414—418)，413 (约茂皂甙元)。

(I) 酸水解，100mg (I) 用 5% 盐酸-50% 甲醇水溶液回流 2 小时，常法处理。甙元与已知约茂皂甙元，TLC 的 Rf 值，混合熔点均一致。糖，GC，PC 与已知葡萄糖和鼠李糖的 Rf 值及保留时间相同。

(I) 全甲基化。按 Hakomori 法得无定形粉末。IR (nujol) 无羟基吸收。MS (m/e)：88，189，219，949。

(I) 全乙酰化。室温常法，甲醇结晶，mp  $225-8^\circ\text{C}$ 。IR (nujol) 无羟基吸收。MS (m/e)：139，153，169，213，231，253，273，282，331，397，561。

(I) 部分水解。1.5克(I)用5%盐酸-50%甲醇和1:1的二氧六环, 沸腾回流1小时。在室温用5%  $\text{NaHCO}_3$  调到 $\text{pH}=7$ , 减压浓缩物经硅胶柱和旋转薄层( $\text{CHCl}_3$ - $\text{MeOH}$ )洗脱, 得次甙(IV) 60 mg, (V) 100 mg, (VI) 500mg, 约茂皂甙元 400 mg。

(IV) 无定形粉末,  $^{13}\text{C}$  NMR (见表1)。 $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , ppm) 0.82 (s, 19- $\text{CH}_3$ ), 1.09 (s, 18- $\text{CH}_3$ ), 1.10 (d, 21- $\text{CH}_3$ ), 1.19 (d, 27- $\text{CH}_3$ ), 1.76 ( $J=7$  Hz, Rha 6- $\text{CH}_3$ ), 5.01 (Rha 1-CH)。全乙酰化物, MS,  $m/e$  273, 282, 396。

(V) 无定形粉末,  $^{13}\text{C}$  NMR (见表1)。 $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , ppm), 0.83 (s, 19- $\text{CH}_3$ ), 1.05 (s, 18- $\text{CH}_3$ ), 1.12 ( $J=7$  Hz, 21- $\text{CH}_3$ ), 1.19 ( $J=7$  Hz, 27- $\text{CH}_3$ ), 1.76 ( $J=7.5$  Hz, Rha 6- $\text{CH}_3$ ), 5.01 (Rha 1-CH)。全乙酰化物, MS ( $m/e$ ): 111, 139, 153, 169, 213, 273, 282, 396。

(VI) mp  $270^\circ\text{C}$  ( $\text{MeOH}$ )。  $[\alpha]_D^{20} -96$  (0.9  $\text{CHCl}_3$ - $\text{MeOH}$ )。  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , ppm), 0.83 (s, 19- $\text{CH}_3$ ), 0.91 (s, 18- $\text{CH}_3$ ), 1.04 ( $J=7$  Hz, 21- $\text{CH}_3$ ), 1.12 ( $J=7$  Hz, 27- $\text{CH}_3$ ), 5.33 (br,  $\Delta^5$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR (见表1)。 MS ( $m/e$ ): 219, 252, 266, 273, 281。(VII) 全乙酰化物, mp  $229^\circ\text{C}$  ( $\text{MeOH}$ )。 MS ( $m/e$ ): 139, 169, 253, 282, 331, 396, 413, 685, 744  $\text{M}^+$ 。

(VIII) 白针结晶, mp  $255-260^\circ\text{C}$  ( $\text{MeOH}$ )。  $[\alpha]_D^{10} -137.7$  (0.7  $\text{CHCl}_3$ - $\text{MeOH}$ )。元素分析(%): 分析值, C 61.90; H 8.40, 分子式  $\text{C}_{45}\text{H}_{72}\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。计算值: C 60.93; H 8.41。IR (KBr) (见前言)。 $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ , ppm), 0.83 (s, 19- $\text{CH}_3$ ), 1.05 (s, 18- $\text{CH}_3$ ), 1.09 ( $J=7$  Hz, 21- $\text{CH}_3$ ), 1.15 ( $J=7$  Hz, 27- $\text{CH}_3$ ), 4.95 (br, Rha 1-CH), 5.78 (m, 6-CH)。MS ( $m/e$ ): 147, 173, 282, 396, 414。

(IX) 酸水解, 100 mg 用5%盐酸-50%甲醇水溶液回流1小时, 常法处理。甙元与已知约茂皂甙元TLC的 $R_f$ 值、混合熔点均一致。糖、PC与已知葡萄糖和鼠李糖的 $R_f$ 值相同。

(X) 全甲基化, 按Hakomori法得无定形粉末。IR (nujol) 无羟基吸收。MS ( $m/e$ ): 88, 189, 253, 361, 379, 414, 465, 567, 585, 615, 774, 980  $\text{M}^+$ 。

(XI) 全乙酰化, 室温常法。mp  $212-214^\circ\text{C}$  ( $\text{MeOH}$ ) IR (nujol) 无羟基吸收。MS ( $m/e$ ): 111, 139, 153, 171, 213, 253, 273, 282, 397, 413, 439, 459, 519, 547, 624, 641, 670, 711, 791。

(XII) 部分水解。500 mg 用2%盐酸-50%甲醇, 在水浴上回流30分钟, 常法处理, 经硅胶柱分到(VI) 100 mg, 约茂皂甙元 50 mg。

致谢: 本室仪器组进行元素分析、核磁共振、质谱和红外光谱测定, 均此致谢。

## 参 考 文 献

- [1] 刘承来、陈延镛、葛绍彬、李伯刚, 1983: 薯蓣属植物化学成分的研究。药学报。18: 597。
- [2] 周 俊等, 1983: 滇产箭根薯的化学成分研究。植物学报。25: 568。
- [3] 周 俊, 1965: 滇产植物的皂素成分研究Ⅱ。药学通报。17: 175。
- [4] 唐世蓉、庞自洁、吴余芳, 1980: 南京中山植物园研究论文集。江苏科学技术出版社, 南京, 122页。
- [5] Hirai, Y., T. Konishi, S. Sanada, Y. Ida, J. Shoji, 1982: Studies on the constituents of *Aspidistra elatior* Blume on the steroids of the underground part. *Chem. Pharm. Bull.* 30:3476.
- [6] Hung-Wen Liu and Koji Nakanishi., 1982: The structures of balanitins, potent Molluscicides isolated from *Balanites aegyptiaca*, *Tetrahedron*, 38:513.
- [7] Kasai, R., M. Suzuo, J. I. Asakawa, O. Tanaka, 1977: Carbon-13-chemical shifts of isoprenoid  $\beta$ -D-Glucopyranosides and  $\beta$ -D-mannosides. Stereochemical influences of aglycone alcohols. *Tetrahedron Lett.* 2 :175.
- [8] Komori, T., Y. Ida, Y. Mutou, K. Miyahara, 1975: Mass spectra of spirostanol and furostanol glycosides, *Biomedical Mass Spectrometry*, 2 : 65-77.
- [9] Nohara, T., F. Kumanoto, K. Miyahara, T. Kawasaki, 1975: steroid saponins of aerial parts of *Paris tetraphylla* A. Gray. and of underground parts of *Trillium tschoroskii* Maxim. *Chem. Pharm. Bull.* 23:1158.
- [10] Nohara, T., H. Yabuta, M. Suenobu, R. Hida, K. Miyahara, 1973: Steroid glycosides in *Paris polyphylla* Sm. *Chem. Pharm. Bull.* 21:1240.
- [11] Saijo, R., C. Fuke, K. Murakami, T. Nohara, T. Tomimatsu, 1983: Two steroidal glycosides aculea ticide A and B from *Solanum aculeatissimum*. *Phytochemistry*, 22:773.

## TWO NEW STEOIDAL SAPONINS FROM TACCA PLANTAGINEA ROOT

Qiu Fanglong and Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Pu Quanlong

(Guangxi Institute of Chinese medicine)

**Abstract** Two new steroidal saponins (Lieguonin-A and Lieguonin-B) isolated from root of *Tacca plantaginea* (Hance) Deenth were characterized as yamogenin-3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)][ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3)][ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)][ $\beta$ -D-glucopyranoside and yamogenin-3-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)][ $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3)][ $\beta$ -D-glucopyranoside on basis of chemical and  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, MS, IR spectral data.

**Key words** *Tacca plantaginea*; Lieguonin-A; Lieguonin-B